

PREPARATION OF TERT. AMINE

Patent number: JP6211754
Publication date: 1994-08-02
Inventor: HERUBERUTO MIYURAA
Applicant: BASF AG
Classification:
- International: C07C209/16; C07C209/00; (IPC1-7);
C07B61/00; C07C211/03; B01J23/86;
C07C209/16; C07C211/08
- European: C07C209/16
Application number: JP19930225793 19930910
Priority number(s): DE19924230554 19920912

Also published as:

EP0588182 (A1)
 US5925793 (A1)
 DE4230554 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6211754

Abstract of corresponding document: [US5925793](#)

A process for the preparation of dialkylamines of the general formula I, in which R1, R2, and R3 denote C1-C12 alkyl, by the reaction of a dialkylamine of the general formula II in which R1 and R2 denote C1-C12 alkyl, with alcohols R3-OH in the presence of a (copper chromite/alkaline-earth metal chromite)-containing hydrogenation/dehydrogenation catalyst, in which the reaction is carried out in the liquid phase over a fixed bed catalyst in the presence of the water formed during the reaction at temperatures ranging from 180 DEG to 210 DEG C. and pressures ranging from 40 to 120 bar.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211754

(13)公開日 平成 6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl.*
C 0 7 C 211/03
B 0 1 J 23/88
C 0 7 C 309/16
211/08
C 0 7 B 31/00

識別記号 特内整理番号
9280-4H
X 8017-4G
9280-4H
3 0 0

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-225783

(71)出願人 590801212

ビーエヌエスエフ アクチエンゲゼルシヤ
フト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハ
ブレン カール・ボッシュストラーゼ
38

(22)出願日 平成 5年(1993)8月16日

(72)発明者 ベルベルト ミュラー
ドイツ連邦共和国 フランケンタール
ロシュトラーゼ 53

(31)優先権主張番号 P 4 2 3 0 5 5 4, 3

(74)代理人 办理士 久野 敏雄 (外 2名)

(32)優先日 1992年 9月12日

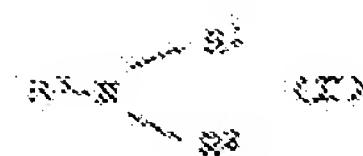
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(54)【発明の名称】 3級アミンの製法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 3級アルキルアミンとアルコールにより得たトリ
アルキルアミンの製法を提供する。

【構成】 式 (II) のジアルキルアミンとアルコール
R¹-OHとを酸触媒・アルカリ性触媒又は酸水素化触媒の存在
下に反応させることにより、式 (I) のトリアルキルア
ミンを製造する場合に、反応を、液相で、酸塩基触媒を
後して、反応時に生じる水の存在下に、18.0～21.0
℃の温度、4.0～12.0バールの圧で実施する。



(式中、R¹、R²及びR³はC₁～C₁₂～アルキル基を表わ
す)

【特許請求の範囲】

【請求項】 一般式(1) :

【化1】



(式中R¹及びR²はC₁～C₁₂—アルキル基を表わす)のトリアルキルアミンを製造するに当り、一般式(1) :

【化2】



(式中R¹及びR²はC₁～C₁₂—アルキル基を表わす)のジアルキルアミンを液クロム酸銅—アルカリ土類金属系クロム触媒を含有する水素化／脱水素化触媒の存在で、アルコール化率の高い反応させる場合に、この反応を液相で、固定床触媒に接して、反応時に生じる水の存在下に、180～210℃の温度及び4.0～12.0バールの圧力で実施することを特徴とする、トリアルキルアミンの製法。

【発明の詳細な説明】

【0.0.0.1】

【産業上の利用分野】本発明は、2級アミンとアルコールとを液クロム酸銅—錫グリム酸バリウムを含有する水素化／脱水素化触媒の存在で、高めた温度及び圧力下で反応させることによる、3級アミンの製法に関する。

【0.0.0.2】

【従来の技術】ドイツ特許(D.E.-A.)第1493781号明細書からは、少なくとも化学当量の2級アミンとアルコールとを反応させることにより3級アミンを製造する方法が公知である。過剰のアルコールは、重じる3級アミンの選択性を劣化させる。1級アルコールの使用の際には、低い交換率及び劣悪な選択性が得られる。

【0.0.0.3】米国特許(U.S.-A.)第3708588号明細書からは、アルコールと2級アミンとを、ルチニウム、オスミウム、レニウム又はテクネチウムをベースとする触媒に接して反応させることによる、液相での3級アミンの製法が公知である。この方法の欠点は、高い触媒原料費用である。

【0.0.0.4】ドイツ特許(D.E.-A.)第2838184号及び米国特許(U.S.-A.)第34226号明細書から、液クロム酸銅触媒又は液基性銅—アルミニウム—錫触媒の熱分解及び焼失により製造可能な純粋な銅触媒の存在で、2級アミンとアルコールとの反応により、例えば気相反応により、ジメチルアミンと低分子アルコールとから3級アミンを製造する方法が公知である。

【0.0.0.5】これら双方の方法により、例えばジメチルエチルアミンの合成を目的に満足しうる方法で実現できるが、これらの合成は、更に改良の余地がある。双方

の方法には、気相反応の実施のためには、反応成分の蒸発のための比較的高いエネルギー経費を費用せねばならず。多量の水素及びガス流のジメチルアミンをその循環系内に送らねばならず、生成物、例えばジメチルエチルアミンは、多大の循環経費によつてのみ送られた循環器から取扱できるという欠点を有している。大抵、前後に接続された多段蒸留が必要である。気相でのこの方法は、比較的低い水素分圧で、水素化作用触媒のみならず、脱水素化作用触媒にも接して実施されるので、アルコールから、アセトアルデヒドを含む限りにより、收率を低めるだけではなく、最終生成物中に不純物としても出現する不活性の副産物をもたらす相應するアルデヒドも生じる。エチルジメチルアミンの合成の際には、粗製流出物は、例えばアセトアルデヒドを含む。従って、歐州特許(E.P.-A.)第24236号明細書に記載の方法は、1次的に生じた反応生成物を最終的後処理の前に、後処理の困難性を避けるためになお特別な水素化を行なつて、アセトアルデヒドを水素化してエタノールにすることを意圖している。

【0.0.0.6】歐州特許(E.P.-A.)第227909号明細書から、アルカリ金属酸化物及び／又はアルカリ土類金属酸化物及び／又はアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物の存在で、水及び錫触媒の存在下に、2級アミンとアルコールとの液相での反応により、3級アミンを製造する方法が公知である。錫触媒としては、錫—アルミニウム触媒の沈殿によつて、引締き熱的に分解される液基性銅—アルミニウム触媒が推奨される。

【0.0.0.7】ドイツ特許(D.E.-A.)第2826073号明細書には、アルコールを用いる2級アミンの液相アルキル化が記載されている。触媒として、液クロム酸銅—触媒が使用されている。このアミノ化は、液相で、錫触媒に接して行なっている。反応の達成のために、反応水をその発生に応じて絶えず反応混合物から除去することが必要である。

【0.0.0.8】

【発明が解決しようとする課題】従つて、本発明は、前記欠点を取り除くことを課題としている。

【0.0.0.9】

【課題を解決するための手段】総合して、一般式(1) :

【0.0.1.0】

【化3】



【0.0.1.1】【式中R¹、R²及びR³はC₁～C₁₂—アルキル基を表わす】のトリアルキルアミンを製造する新規かつ効率法が得られ、これと、一般式(1) :

【0.0.1.2】

【化4】



[16013] [試験] 最び良ばむへじるアルキル
酸を表わす] のアルキルアミンを、無クロム酸銅-アルカリ土類金属のクロム酸塩を含有する水素化一級又は脱水素化鐵錠の存在で、アルコール-具共-のほど反
應せざることより成り、この反応を液相で、開底瓶燃
に接して、この反応ではある水の存在下に、180~2
10°Cの濃度及び0.0~1.20バールの圧力で実施する
ことを特徴とする。

[0014] 本発明の方法は、次のまゝに実施することができる。まずヨウ素化水素、1 mol～2 molで、有機にて70～80℃の温度で、一般に加温下に、鋼丸は40～120バル、有機には0～160バル、錫は有機に60～100バルの金属及び10～60バル、有機に15～200バル、錫は有機に20～60バル、錫は15～200バルの水素分圧下に、アルゴールR₁～R₄と反応させることができる。この反応の金属は、反応成分の熱抵抗及び水素分圧から成る。錫遊文の数個は、一般に充分に衝撃することができる。それといふのも、本発明の方法では、異種の不活性ガスは實際に用じないからである。然後から、反応生成物は、放電調製されて（すなはちその電極を100V）作用される受器内に連続的に取り出すことができる。この反応は、約7Kの-100℃モルで易発熱性である。従って、反応容器を容易に導熱性に保持することができる、ここで、反応生成物の1部分を循環ポンプを用いて予め冷却の後に、循環触媒上に廻し導入する。反応生成物は、未反応のアミノ酸及び未反応のアミンの一部を含むしていともよい。これらも双方は、蒸留により除去でき、改めて、本発明の反応に使用することができる。

(6) 14% 酒精アミンとアルコールとの混合物は、...
に、(6) の場合よりも有利に、(6) ～(1)
のうち最も有利な「(6)」である。

COONED 2000萬株，總株數約有四千萬株。希望在
明後年能有大大的進步。

10-0-1-7) 開発床触媒を用いて次のように操作するの
が有利である。反応器として、細い螺旋管に配管され
た、冷却及び加熱のため及び最終成分の導入を可能にす
る通常の装置を有する内筒状容器を使用する。この反応
器は、往復の形状であつてない触媒を行しておられない。
したがは、この触媒を直径約6 mm及び長さ6 cmま
での螺旋形触媒管として使用する。これは、直徑5 m
m、長さ6 cmの円筒の形に打抜かれてもよいが又
は、環として又は組の状態の形で使用することができます。

(0-018) 本発明方法の特徴的な実施形では、聚丙烯酸メチル/聚丙烯酸パリウム-樹脂（その割合でウム含有率が10%以上である）を使用する。

[0.9.1.9] アミノ化に非常に好適な触媒は、酸素と水に親和性の高いもの。多くの人をアミノ化触媒研究の第一線で奮闘する中で、(Suzuki - Yamada の社製)である。この触媒中のパリウムを鋼友錫ナトリウム又はカルシウムで代えると、これは、パリウム含有触媒の約6%の活性及び約0.5%の選択性を有するだけである。触媒の製造は、文献(Poulsen - Weyl の *Metallurgie der organischen Stoffe* 1926, 10, 100) 又は(Shapiro の *Organic Chemistry*, 第4版(1956年) Chapter 10) 又は(Shapiro の *Organic Chemistry*, 第4版(1956年) Chapter 10) 又は(Shapiro の *Organic Chemistry*, 第4版(1956年) Chapter 10) から公報である。黒クロム酸パリウムの代わりに、この触媒は、黒クロム酸カルシウム又は黒クロム酸ナトリウムを含有していてよい。

[6-6-2-9] 前記の触媒の22は、 SiO_2 を含び、 SiO_2 、 Al_2O_3 の焼成形で使用することができる。この触媒は、使用の前に160~220℃の温度で、水素を用いる燃焼により活性化するのが有利である。

[602-1] 痘のカリウム含有率の測定を使用する。既に、成分は還原率が生じるが、本説明方法では、反応成分は、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属水酸化物及び又はアルカリ土類金属水酸化物を除するのが最もよい手段である。この手段により、アルカリ交換反応及び水酸化を特に有効に抑制することができます。この際、アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物が被検の反応成分に連続的に供給される場合には、この作用が強化されて現れることが意外のことであった。この作用は、アルカリ金属成分が被検成形体に供給される場合には強く現われる。

[1962+]での接觸頻度は非常に高く、直前に、毎時、(接觸頻度) 1回以上3秒アミンを1.0%～2%の濃度範囲を行なうことが可能。

【100 & 1】被検は、一般に、本発明の方法では、最短間にわたって（例えば3～5時間）、その活性及び選択性を維持する。

[10-6] 2-4) 化合物 I 及び II 及びアリルエーテルの組合せ中の酸類基 R₁、R₂ 及び R₃ の構成のものと表わす： R₁、R₂ 及び R₃ :

…ベンザル、1, 2-ジメチルプロピル、ローベキシル、3-ヘキシル、4-ヘキシル、5-ヘキシル、6-ヘキシル、1-ヘプチル、2-オクチル及び3-オクチル、殊に有利に、ジヘキサアルキル例えばメチル、エチル、ローブロピル、1-ブロピル、ローブチル、1-ブチル、2-ブチル及び1-ブチル。

【0026】アルコールR₁-OHとしては、特に、1級の脂肪アルコール及び2級のOH、例えばエタノール、ローブロパノール、1-ブロパノール、ローブタノール又は3-ブタノール、ヘキサノール及びデカノールが好適である。

【0027】2級アミン¹としては、例えば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジイソブロピルアミン、ジエトーブチルアミン及びエチルカルバキシルアミンが好適である。

【0028】ジメチル縮脂アルキルアミンの例の3級アミン¹（その脂肪アルキル基は、一般に、C-数>8を有する）は、特に、3級アンモニウム化合物例えば粗軽移触媒…軟質すすぎ剤（Rheasen Transfusor katalysatoren-Werke aus der Welt）又は殺菌剤の製造のために特に必要である。（Röhm & Haas Chemielexikon, 8版, 1987, 6巻, 3438~3439頁）。

【0029】鉱分子篩の3級トリアルキルアミン¹は、工業的に多くに、例えば、ポリウレタン又はエボキシ樹脂の製造用の触媒として利用される。

【0030】

【実施例】例中「露」は「露華部」であり、これは、「露華部に対し」「露」のように挙動する。

【0030】例1

エチルジメチルアミンの通常的製造のために、工業用品質の液化されたジメチルアミン及びトルオール1, 2%で溶解されたエタノール共沸混合物（エタノール95, 6%、水4, 4%）を使用した。

【0031】アミノ液は、反応内容積1000容積部を有する直前に立っている反応管中で実施した。この反応管の直徑対長さの比は1:40であった。

【0032】加熱ジャケット内でもう1回調節された有機絡合体を用いて、この反応管は熱安定化することができた。この反応管中に触媒R¹を（あらかじめR¹を100℃ 700容積部を充填した。この触媒は、長さ3

mm、直徑3mmの球形の円錐形を有した。この触媒は還元され、即ち、活性化され、活性損失の前に、チタノニアの上位化（Uebelholz et al. 1966）によって保護された。

【0033】予め活性化されていない形の触媒を使用する場合は、次の方法で活性化し、水素で還元することができる：毎時、エタノール約200容積部を触媒上から流し、これに下から上方に、180~200℃で、まず水素/水素一混合物を、かつ後に、純粋な水素を導通させる。この触媒の活性化は、エタノール共沸混合物中に還元水が付加的に検出できなくなった場合に終了している。

【0034】アミノ化の実施のために、特に、200℃で毎時、エタノール300部及びジメチルアミン100部を全量50バール（水素分圧約10バール）で、下から上方に導入する。受器の頂部から、毎時、水素約0.1容積部が排水として出た。この受器を出る反応生成物は、ガスクロマトグラフィ分析及び纖維分析によれば水不含で計算して、次の組成を有した：

トリメチルアミン	<0.1重量%
メチルエチルアミン	<0.1重量%
ジメチルアミン	0.2重量%
ジメチルエチルアミン	8.0 重量%
ジメチルメチルアミン	<0.1重量%
エタノール	3.8 重量%
トルオール	1.5 重量%

蒸留により、この粗製混合物から、純度99.8%以上のジメチルエチルアミンを取締することができます。

【0035】例2

例1と同様に操作し、ジエチルアミン8部とエタノール1部とからなる混合物をアルキル化する。全量（反応混合物の分圧と水素分圧）は50バールであり、反応温度は210℃である。この触媒700容積部上に、下から上方に、毎時、ジエチルアミンとエタノールとからの混合物1000容積部を加える。無水で計算して次の組成を有する反応生成物が生じる：

不明分	<0.1%~1%
モノエチルアミン	<0.1%~1%
ジエチルアミン	4.8%~5.1%
トリエチルアミン	4.9%~6.1%
エタノール	0.2%~1%